

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 19120051403095

UDC _____

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

钼、钌、铱杂环化合物及相关
有机物的电化学研究

Electrochemical Study of Osmacycles, Ruthenacycles,
Iridacycles and Related Organic Compounds

吴 丽 琼

指导教师姓名: 夏海平教授

杨防祖副教授

专业名称: 有机化学

论文提交日期: 2008年10月

论文答辩日期: 2008年10月

学位授予日期: 2008年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2008年10月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

中文摘要.....	I
-----------	---

英文摘要.....	III
-----------	-----

第一章 绪论

§1.1 电分析技术在过渡金属有机化学研究中的应用.....	1
§1.1.1 单核配合物的电分析.....	1
§1.1.2 双核配合物的电分析.....	6
§1.1.3 多核配合物的电分析.....	9
§1.2 电氧化还原在有机合成中的应用.....	11
§1.2.1 阴极还原反应.....	12
§1.2.2 阳极氧化反应.....	17
§1.3 有机电化学的研究展望.....	21
§1.4 本论文的设想和目的.....	24
§1.5 参考文献.....	25

第二章 实验方法

§2.1 试剂及预处理.....	37
§2.2 电化学研究方法.....	37
§2.2.1 循环伏安法.....	38
§2.2.2 微分脉冲伏安法.....	38
§2.2.3 电位阶跃法.....	39
§2.2.4 恒电流计时电位法.....	40
§2.2.5 控电位电解.....	40
§2.3 其他研究方法.....	41

§2.3.1 电化学原位紫外-可见光谱.....	41
§2.3.2 X-射线单晶衍射.....	42
§2.3.3 核磁共振光谱.....	43
§2.3.4 元素分析.....	43
§2.3.5 傅立叶转换红外光谱.....	43
§2.4 参考文献.....	43

第三章 钪苯和钕苯的电化学研究

§3.1 前言.....	44
§3.2 氯取代钪苯和钕苯的氧化还原性能研究.....	46
§3.3 氯取代钪苯的动力学参数研究.....	53
§3.4 不同配体取代钪苯和钕苯的电化学研究.....	61
§3.5 桥联双核和三核钪苯的电化学研究.....	71
§3.6 小结.....	79
§3.7 参考文献.....	82

第四章 共轭桥联铈氧杂六元环二聚体的电化学研究

§4.1 前言.....	86
§4.2 氧化还原性能研究.....	87
§4.3 控电位电解.....	91
§4.4 小结.....	96
§4.5 参考文献.....	96

第五章 环戊二烯负离子衍生物的电化学氯化

§5.1 前言.....	100
§5.2 电化学氯化反应.....	101
§5.3 小结.....	107
§5.4 参考文献.....	107

第六章 戊二醛衍生物的合成及性能研究

§6.1 前言.....	110
§6.2 合成路线.....	110
§6.3 戊二醛衍生物的抗氧化性能研究.....	111
§6.4 戊二醛衍生物的电化学研究.....	120
§6.5 小结.....	130
§6.6 参考文献.....	130

第七章 论文的创新性和研究工作的展望

§7.1 论文的创新性.....	133
§7.2 研究工作的展望.....	134

附录: 博士期间的研究成果和发表的论文.....	135
--------------------------	-----

致谢.....	137
---------	-----

CONTENTS

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III

Chapter 1 Introduction

§1.1 Applications of Electroanalysis in Transition-Metal-Containing	
Organometallic Complexes	1
§1.1.1 Electroanalysis of Mononuclear Complexes.....	1
§1.1.2 Electroanalysis of Binuclear Complexes.....	6
§1.1.3 Electroanalysis of Multinuclear Complexes.....	9
§1.2 Applications of Electrochemical Redox Reaction in Organic	
Synthesis	11
§1.2.1 Cathodic Reductions.....	12
§1.2.2 Anodic Oxidations.....	17
§1.3 Prospect of Organic Electrochemistry	21
§1.4 Scheme and Objective of the Dissertation	24
§1.5 References	25

Chapter 2 Experimental Method

§2.1 Reagents and Pretreatment	37
§2.2 Electrochemical Methods	37
§2.2.1 Cycle Voltammetry.....	38
§2.2.2 Differential Pulse Voltammetry.....	38
§2.2.3 Potential Step Method.....	39
§2.2.4 Constant Current Chronopotentialmetry.....	40

§2.2.5 Potentiostatic Electrolysis.....	40
§2.3 Other Research Methods.....	41
§2.3.1 In-situ Electrochemical UV-Vis Spectra.....	41
§2.3.2 X-ray Single Crystal Diffraction.....	42
§2.3.3 NMR Spectroscopy.....	43
§2.3.4 Elemental Analysis.....	43
§2.3.5 IR Spectroscopy.....	43
§2.4 References.....	43

Chapter 3 Electrochemical Study of Osmabenzenes and Ruthenabenzenes

§3.1 Introduction.....	44
§3.2 Redox property of Osmabenzene and Ruthenabenzene with Cl-Ligand.....	46
§3.3 Kinetic Study of Osmabenzene with Cl-ligand.....	53
§3.4 Electrochemical Study of Osmabenzenes and Ruthenabenzenes With Different Ligands.....	61
§3.5 Electrochemical Study of Bridged Dinuclear and Trinuclear Osmabenzenes.....	71
§3.6 Conclusions.....	79
§3.7 References.....	82

Chapter 4 Electrochemical Study of Conjugation-Bridged Oxa-Iridium Six-membered Ring Dimer

§4.1 Introduction.....	86
§4.1 Redox property.....	87
§4.3 Potentiostatic Electrolysis.....	91
§4.4 Conclusions.....	96

§4.5 References.....	96
-----------------------------	-----------

Chapter 5 Electrochemical Chlorination of Cyclopentadienyl Anion Derivative

§5.1 Introduction.....	100
§5.2 Electrochemical Chlorination Reaction.....	101
§5.3 Conclusions.....	107
§5.4 References.....	107

Chapter 6 Synthesis and Property of Glutaraldehyde Derivative

§6.1 Introduction.....	110
§6.2 Synthetic Route.....	110
§6.3 Antioxidation Property of Glutaraldehyde Derivative.....	111
§6.4 Electrochemical Study of Glutaraldehyde Derivative.....	120
§6.5 Conclusions.....	130
§6.6 References.....	130

Chapter 7 Innovation and Future Work

§7.1 Innovations.....	133
§7.2 Future Work.....	134

Appendix: Publications during PhD study.....	135
---	------------

Acknowledgements.....	137
------------------------------	------------

摘 要

有机电化学是有机化学和电化学相互结合的一门交叉学科,与有机化学和电化学的许多领域密切相关。近年来,有机电化学在有机电分析,有机电合成,有机光电化学,有机电催化等方面的研究都得到了快速的发展。二十一世纪,由于材料、能源、信息、环境、生命科学对有机电化学的要求,以及有机化学和电化学之间不断地相互渗透,使有机电化学具有良好的发展前景。

本论文对课题组合成的一系列结构新颖的配合物(钷、钕、铈杂环化合物)和有机化合物(环戊二烯及戊二醛衍生物)进行了全面的、系统的电化学研究,主要分以下七个部分:

第一章是绪论,介绍了电化学分析技术在过渡金属有机化学中的应用,并结合本论文的核心内容,着重对单核、双核、多核配合物的电分析研究进行了概述。同时,阐述了电氧化还原在有机合成中的重要意义,并介绍了前人的研究成果。此外,对有机电化学研究进行了展望。

第二章主要介绍实验方法及实验装置。阐述了循环伏安、微分脉冲伏安、电位阶跃、电化学原位紫外可见光谱、恒电流计时电位、控电位电解等实验方法的原理及运用于配合物和有机化合物研究的目的。

第三章主要研究钷苯和钕苯的电化学性能。有关金属苯的研究目前主要集中在其合成方法、芳环反应性等方面,在光电性能的研究仍未见前人报道。本章首次研究了钷苯 $[\text{Os}(\text{CHC}(\text{PPh}_3)\text{CHC}(\text{PPh}_3)\text{CH})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2]\text{OH}$ 和钕苯 $[\text{Ru}(\text{CHC}(\text{PPh}_3)\text{CHC}(\text{PPh}_3)\text{CH})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}$ 的氧化还原行为;测定了此钷苯氧化过程的电子转移数及在研究体系中的扩散系数。同时,我们还系统研究了不同配体取代单核钷苯和钕苯的电化学反应,揭示了这些反应的共性和特性;以及反应物和产物在电极表面的吸附;并探讨了可能的电化学反应的机理。此外,我们研究了各种桥联(碳桥、三氯桥)双核和三核钷苯(或钕苯)的电化学行为,揭示了金属中心通过桥相互作用的性能及机理。

第四章的主要工作是共轭桥联铈氧杂六元环双核配合物的电化学研究。有关 Ir 为金属中心的双核配合物的电化学研究未见前人报道。本章首次研究了此双核配合物的氧化还原性能及反应动力学参数,发现了两个 Ir 中心之间具有强的相互作用。进而,采用控电位电解,结合核磁、X 射线单晶衍射对此铈氧杂六元环

双核配合物的电氧化产物进行分离分析，探索该配合物的电化学反应机理。

第五章主要阐述环戊二烯负离子衍生物的电化学氯化。本章对具有高热稳定性、结构新颖的环戊二烯负离子衍生物 $[\text{CHC}(\text{PPh}_3)\text{CHC}(\text{PPh}_3)\text{CH}]\text{Cl}$ 进行了电化学性能研究。在循环伏安研究的基础上，我们进行了控电位电氧化反应，并对电解产物进行分离提纯，获得了一氯环戊二烯负离子的晶体结构，并进行了核磁表征。此外，我们还提出了由电引发产生氯自由基的可能的自由基取代反应机理。本章的卤化反应避免了使用对环境污染严重的卤化试剂，通过电子得失实现，是一条绿色合成路线。

第六章主要研究了戊二醛衍生物的合成、抗氧化及电化学性能。本章以钌苯 $[\text{Ru}(\text{CHC}(\text{PPh}_3)\text{CHC}(\text{PPh}_3)\text{CH})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}$ 为原料，与浓硝酸反应以高产率合成了结构新颖的戊二醛衍生物 $[\text{OHCC}(\text{PPh}_3)\text{CHC}(\text{PPh}_3)\text{CHO}]\text{NO}_3$ 。戊二醛衍生物在浓硝酸中的原位 NMR 研究结果发现，此二醛在浓硝酸中被酸化而不被氧化，加入 NaHCO_3 将酸中和后会重新生成戊二醛，表明其具有奇特的抗氧化性。戊二醛衍生物在氟硼酸中具有相同的现象，因此，我们研究了戊二醛衍生物和氟硼酸反应，获得环状酸化产物 $[\text{HOCHOCHC}(\text{PPh}_3)\text{CHC}(\text{PPh}_3)](\text{BF}_4)_2$ ，并对其结构进行了 X 射线单晶衍射和核磁表征。此外，戊二醛衍生物的循环伏安研究结果表明，在电位研究窗口范围（ $-1.8 \sim +1.5 \text{ V}$ ）内未出现氧化峰，这进一步证实了该结构奇特的二醛具有较强的抗氧化性。同时，通过原位电化学紫外可见光谱研究了戊二醛衍生物在 -1.71 V 的准可逆还原过程，并证实了该电极过程伴随后续化学反应的电化学机理（EC 机理）。将戊二醛衍生物控制电位在 $+1.0 \text{ V}$ 和 $+1.5 \text{ V}$ 进行电解，电解产物的核磁研究表明二醛未被氧化，仍然稳定存在。将电位控制在 $+2.0 \text{ V}$ ，电解产物的氢谱和磷谱信号都发生改变，经分离提纯，获得了环戊二酸酐衍生物 $[\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{PPh}_3)\text{CHC}(\text{PPh}_3)\text{C}(\text{O})]\text{ClO}_4$ 的晶体结构，并且进行核磁和红外表征。

第七章概述了本论文研究工作的创新性，并对今后的工作进行了展望。

关键词：钌苯，钌苯，电化学，环戊二烯负离子，戊二醛衍生物

ABSTRACT

Organic electrochemistry is an interdisciplinary subject based on the mutual combination of organic chemistry and electrochemistry, which is closely related to all areas of organic chemistry and electrochemistry. In recent years, impressive progress has been made in research on organic electroanalysis, organic electrosynthesis, organic photoelectrochemistry and organic electrocatalysis. Owing to the demands of materials, energy, information, surrounding and life for organic electrochemistry, as well as the interpenetration of organic chemistry and electrochemistry, organic electrochemistry will have great development prospect.

In this dissertation, comprehensive and systematic electrochemistry properties of metal complexes (Osmacycles, Ruthenacycles and Iridacycles) and organic compounds (Cp^- ion and dialdehyde) are investigated. The dissertation contains seven chapters as following:

In Chapter 1, the applications of electroanalytical techniques in the transition-metal-containing organometallic complexes are introduced. According to the main objective of this dissertation, the research progress on electroanalysis of mononuclear, binuclear, multinuclear metal complexes is also summarized emphatically. Furthermore, the significance and the process of the electrochemical redox reaction in organic synthesis are presented. Additionally, the research prospect of organic electrochemistry is reviewed.

Chapter 2 mainly introduced the experimental methods and devices. The principles of electrochemical technologies, including cyclic voltammetry, differential pulse voltammetry, potential step, in-situ electrochemical UV-Vis spectra, constant-current chronopotentialmetry and potentiostatic electrolysis, are described.

In Chapter 3, the electrochemical behaviors of ruthenabenzene $[\text{Ru}(\text{CHC}(\text{PPh}_3)\text{CHC}(\text{PPh}_3)\text{CH})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}$ and osmabenzene $[\text{Os}(\text{CHC}(\text{PPh}_3)\text{CHC}(\text{PPh}_3)\text{CH})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2]\text{OH}$ are studied by above-mentioned electrochemical technologies for the first time. The generality and specific characteristics for

electrochemical reaction of osmabenzenes and ruthenabenzenes with different substitutions are investigated, and the possible electrochemical reaction mechanisms are proposed. Additionally, redox properties of bridged binuclear and trinuclear osmabenzenes indicate the metal centers interaction through bridging ligands.

In Chapter 4, electrochemical study on conjugation-bridged oxa-Iridium six-membered ring dimer is discussed. Electron transfer process and reaction kinetics parameters are researched. The results show that there is a strong interaction between the two iridium centers. In order to study the electrochemical reaction, controlled potential electrolysis is carried out and the electrolytic products are characterized by NMR and X-ray single crystal diffraction.

Chapter 5 describes the electrochemical chlorination of Cp^- ion derivative. The redox property of Cp^- ion derivative is studied by CV. Based on the result of CV, the anodic oxidation is carried out by controlled potential electrolysis. The electrolytic product is separated and purified. Furthermore, chloride Cp^- is obtained and structurally characterized by NMR and X-ray single crystal diffraction. In addition, radical reaction mechanism which is electrically initiated is proposed. In this chapter, chloride Cp^- is prepared by environmentally friendly electrochemical method, which differs from the traditional organic reaction.

Chapter 6 mainly studies the synthesis, antioxidation and electrochemical property of a novel glutaraldehyde derivative. Treatment of $[\text{Ru}(\text{CHC}(\text{PPh}_3)\text{CHC}(\text{PPh}_3)\text{CH})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}$ with concentrated nitric acid produces a novel dialdehyde $[\text{OHCC}(\text{PPh}_3)\text{CHC}(\text{PPh}_3)\text{CHO}]\text{NO}_3$ in high yield. The dialdehyde is stable even in the presence of nitric acid. Reaction of the dialdehyde with fluoboric acid gives $[\text{HOCHOCHC}(\text{PPh}_3)\text{CHC}(\text{PPh}_3)](\text{BF}_4)_2$, which is structurally characterized. Electrochemical study on the dialdehyde further confirms the antioxidation property of dialdehyde. Moreover, the reductive process of dialdehyde at -1.71 V is investigated by in-situ electrochemical UV-Vis spectra, which demonstrates that the electron transfer is followed by chemical reaction of the reduced intermediate, namely, an electrochemical (EC) mechanism. In addition, a cyclic anhydride $[\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{PPh}_3)\text{CHC}(\text{PPh}_3)\text{C}(\text{O})]\text{ClO}_4$ is obtained by electrolysis at high potential (+2.0 V).

In Chapter 7, the innovation of the dissertation is concluded and the prospect of this research is presented.

Key words: Osmabenzenes; Ruthenabenzenes; Electrochemistry; Cyclopentadienyl Anion; Glutaraldehyde derivative.

厦门大学博硕士论文摘要库

第一章 绪论

有机电化学伴随电化学和有机化学的结合而产生,是介于有机化学和电化学之间的一门交叉学科,与有机化学和电化学的许多领域有密切关系,是采用现代电化学和有机化学的综合手段研究有机电极反应过程与机理的一门学科。20世纪60年代以后,有机电解合成工业的巨大成功,确立了有机电化学作为一门相对独立的新学科的地位。

有机电化学的涉及面及应用领域很广,在有机物及金属有机物的电分析^[1-4]、有机电合成^[5-9]、电聚合法合成有机高分子材料^[10-14],有机光电化学^[15-17],有机电催化^[18,19]等方面研究得到了快速的发展。

§ 1.1 电分析技术在过渡金属有机化学研究中的应用

过渡金属有机化合物,典型的如二茂铁^[20],具有特有的电子转移性能,且可通过配位环境的改变使其性能可调,尤其是其氧化还原电位可在很大范围内调节,因而过渡金属有机化合物的电化学研究引起了人们的关注。随着这类电化学研究的深入,其研究对象已经从简单的单核配合物发展到复杂的双核甚至是多核配合物。

§ 1.1.1 单核配合物的电分析

Goh等^[21]报道了 $[\text{Cp}^*\text{Ru}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{S}_2\text{CR})]$ ($\text{R} = \text{NMe}_2, \text{NEt}_2, \text{O}^i\text{Pr}$) 在含0.5 M的 Bu_4NPF_6 溶液中,在铂电极表面的氧化还原行为,如Figure 1.1所示。他们发现,这三种化合物都经历了不可逆的还原过程;而氧化过程可逆性较好,分别在 $E_{1/2} = +0.65 \text{ V}$ (**1-1**和**1-2**), $E_{1/2} = +0.98 \text{ V}$ (**1-3**)。通过耗竭性库仑电解测得氧化过程的电子转移数均为 1.0 ± 0.1 ,表明电氧化生成了含有高氧化态 Ru^{V} 中心的配合物 $[\text{Cp}^*\text{RuCl}_2(\text{S}_2\text{CR})]^+$ 。此外,他们将电化学技术与电子顺磁共振(EPR)及紫外可见(UV-Vis)光谱联用发现在233 K条件下,配合物 $[\text{Cp}^*\text{RuCl}_2-(\text{S}_2\text{CNMe}_2)]^+$ 在 CH_2Cl_2 溶液中至少可以稳定存在几个小时。

Norton等^[22]报道了含硫配体的钌配合物**1-4**和**1-5**在 CH_3CN 溶液中,铂电极表面的氧化还原行为(Figure 1.2)。他们发现**1-4**在-0.54 V有一个可逆的单电子氧化,推测生成 $[\text{1-4}]^+$;而**1-5**首先在-1.43 V经历了一个不可逆的还原,随后,在与**1-4**相同的电位出现一可逆的氧化还原过程,即 $[\text{1-4}]^+/\text{1-4}$ 电对。他们推测了**1-5**两

种可能的电化学反应机理，如Scheme 1.1所示。其中一种机理（1）认为，**1-5**经过不可逆还原后生成中间态**A**，**A**脱氢生成**1-4**；另一种（2）则认为**1-5**在不可逆还原过程中发生S-H键断裂直接生成**1-4**和吸附态氢。

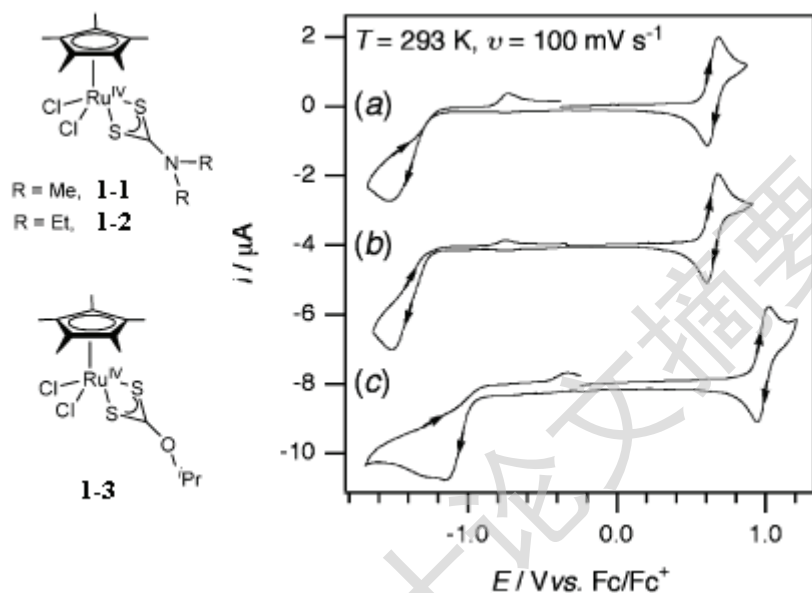


Figure 1.1 Cyclic voltammograms recorded in CH_2Cl_2 with $0.5 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ at a Pt electrode of 1.0 mM solutions of (a) **1-1**, (b) **1-2**, and (c) **1-3**. (b) and (c) are offset by -4 and $-8 \mu\text{A}$, respectively.

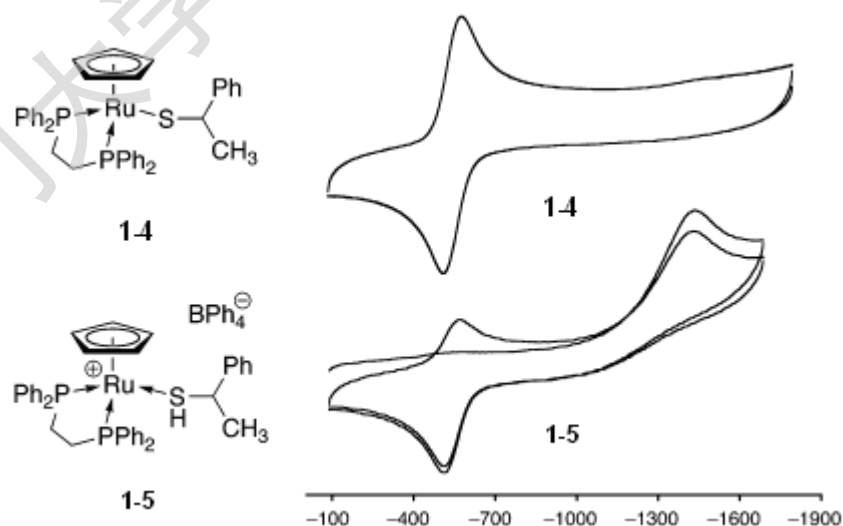


Figure 1.2 Cyclic voltammograms (platinum disk working electrode) of **1-4** and **1-5** in CH_3CN at 100 mV/s . Potentials (mV) vs Fc / Fc^+ in CH_3CN .

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库